(19)日本国特許庁(JP)　(12)公開特許公報（A）　(11)特許出願公開番号

特開平８－１０９０２１

(43)公開日　平成8年(1996)4月30日

(51)Int. Cl.[6]	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C01G	25/00			
B01J	20/02	C		
C01G	41/00	A		
	49/00	A		
			C04B 35/48 Z	

審査請求　未請求　請求項の数３　ＯＬ　（全７頁）　最終頁に続く

(21)出願番号　特願平6-241663

(22)出願日　平成6年(1994)10月5日

(71)出願人　000176660
三徳金属工業株式会社
兵庫県神戸市東灘区深江北町4丁目14番34号

(72)発明者　八尾　伸也
大阪府吹田市山手町3－17　Ｂ－308

(72)発明者　横井　英雄
神戸市東灘区深江北町4丁目14番34号　三徳金属工業株式会社内

(74)代理人　弁理士　酒井　一　（外1名）

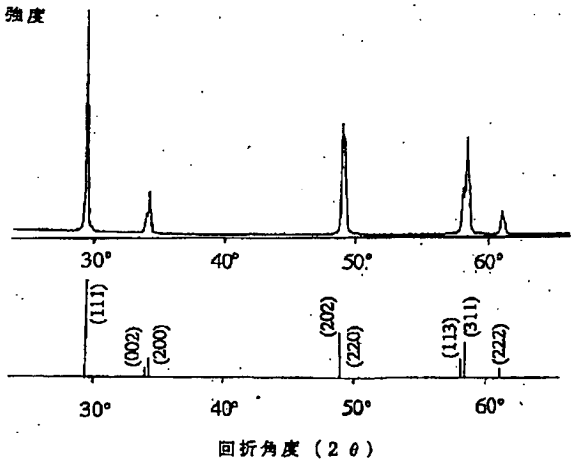
最終頁に続く

(54)【発明の名称】酸素吸収・放出能を有する複合酸化物及びその製造法

(57)【要約】

【構成】酸化セリウム４．９９～９８．８９重量%、酸化ジルコニウム１～９５重量%及び酸化ハフニウム０．０１～２０重量%を含み、更に酸化チタン、酸化タングステン、酸化ニッケル、酸化銅、酸化鉄、酸化アルミニウム、酸化珪素、酸化ベリリウム、酸化マグネシウム、酸化カルシウム、酸化ストロンチウム、酸化バリウム、セリウム以外の希土類金属酸化物又はこれらの混合物を０．１～１０重量%含み、結晶相としてφ相を含有し、且つ４００～７００℃において１００μｍｏｌ／ｇ以上の酸素吸収・放出能を有する複合酸化物及びその製造法。

【効果】前記複合酸化物は、優れた酸素吸収・放出能を示し、触媒分野及び機能性セラミックス分野において極めて有用である。また前記製造法では、φ相を有する前記複合酸化物を、容易にしかも短時間に得ることができる。



1

【特許請求の範囲】

【請求項１】　酸化セリウム、酸化ジルコニウム及び酸化ハフニウムを含有する複合酸化物であって、該複合酸化物が、酸化セリウム４．９９～９８．８９重量%、酸化ジルコニウム１～９５重量%及び酸化ハフニウム０．０１～２０重量%を含み、更に酸化チタン、酸化タングステン、酸化ニッケル、酸化銅、酸化鉄、酸化アルミニウム、酸化珪素、酸化ベリリウム、酸化マグネシウム、酸化カルシウム、酸化ストロンチウム、酸化バリウム、セリウム以外の希土類金属酸化物又はこれらの混合物を０．１～１０重量%含み、結晶相としてφ相を含有し、且つ４００～７００℃において１００μｍｏｌ／ｇ以上の酸素吸収・放出能を有する複合酸化物。

【請求項２】　セリウムイオン、ジルコニウムイオン及びハフニウムイオンを含む溶液に、更にチタンイオン、タングステンイオン、ニッケルイオン、銅イオン、アルミニウムイオン、珪素イオン、ベリリウムイオン、マグネシウムイオン、カルシウムイオン、ストロンチウムイオン、バリウムイオン、セリウム以外の希土類金属イオン又はこれらの混合物０．１～１０重量%を含有させた溶液と、アンモニア水溶液、重炭酸アンモニウム水溶液又はシュウ酸水溶液とを混合して複合塩沈澱物を調製した後、該複合塩沈澱物を４００℃を超える温度で焼成し、結晶相としてφ相を生成させることを特徴とする酸素吸収・放出能を有する複合酸化物の製造法。

【請求項３】　酸化セリウム、酸化ジルコニウム及び酸化ハフニウムに、酸化チタン、酸化タングステン、酸化ニッケル、酸化銅、酸化アルミニウム、酸化珪素、酸化ベリリウム、酸化マグネシウム、酸化カルシウム、酸化ストロンチウム、酸化バリウム、セリウム以外の希土類金属の酸化物又はこれらの混合物を混合し、加圧成形した後、７００～１５００℃で焼成し、結晶相としてφ相を生成させることを特徴とする酸素吸収・放出能を有する複合酸化物の製造法。

【発明の詳細な説明】

【０００１】

【産業上の利用分野】本発明は、排ガス清浄用触媒、機能性セラミックス等に利用可能であり、特に優れた酸素吸収・放出能を有する新規形態の複合酸化物及びその製造法に関する。

【０００２】

【従来の技術】従来、酸化セリウムは排ガス清浄用触媒、セラミックス等として大量に使用されており、例えば触媒分野においては、酸化雰囲気下で酸素吸収し、還元雰囲気下で酸素放出するという酸化セリウムの特性を利用して、排ガス成分であるＨＣ／ＣＯ／ＮＯｘ等に対する浄化率の向上等が行われている。またセラミックス分野においては前記酸化セリウムの特性を利用して、他の元素との混合物、化合物として固体電解質等の導電性セラミックス等に利用されている。このような従来の酸

2

化セリウムの調製法としては、例えばセリウムの硝酸塩溶液又は塩化物溶液に、シュウ酸若しくは重炭酸アンモニウムを添加し、得られる沈澱物を濾別、洗浄、乾燥及び焼成する方法等が知られている。

【０００３】しかしながら、前記方法等により製造された従来の酸化セリウムを主成分とする複合酸化物は、酸素吸収・放出能を有するものの、４００～７００℃においては十分な酸素吸収・放出ができず、またそれ以上の高温加熱後においては性能が低下する等の欠点がある。

【０００４】ところで、従来、高酸素吸収・放出能を有するセリウム、ジルコニウム複合酸化物（特開平５－１０５４２８号公報）が知られている。この複合酸化物の製造法としては、セリウムイオン、ジルコニウムイオン及びハフニウムイオンを含む溶液に、他の金属イオンを含有させた溶液と、アンモニア水溶液、重炭酸アンモニウム水溶液又はシュウ酸水溶液とを混合して複合塩沈澱物を調製した後、該複合塩沈澱物を３００℃以上の温度で焼結する方法が示されている。しかしながら、前記焼結温度は実質的に４００℃以下が意図されているにすぎず、更に得られる複合酸化物の結晶構造がφ相を有することについては教示されていない。この従来の複合酸化物の結晶構造を、後述する比較例で詳細に調査したところ、CaF_2構造相、h-tertragonal相、monoclinic相の混合相であることが判明している（図２参照）。一方結晶相として、tetragonalのφ相が知られている（V.Longo and D.Minichelli:J.Amer,Ceramic Soc.,56(1973),600.;P,Duran,M Gonzalez,C.Moure,J.R.Jurado and C.Pascual:J.Materials Sci.,25(1990),5001.）。この相は９３Ｋで数か月焼鈍することにより初めて生成すると報告されており、その製造は極めて困難である。また酸化セリウム、酸化ジルコニウム、酸化ハフニウム及びその他の金属酸化物を含む複合酸化物において、φ相を有するものについては従来知られていないのが実情である。

【０００５】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、優れた酸素吸収・放出能を有し、且つ酸化セリウム、酸化ジルコニウム及び酸化ハフニウムを含み、結晶相としてφ相を有する新規な複合酸化物を提供することにある。

【０００６】本発明の別の目的は、優れた酸素吸収・放出能を有し、結晶構造としてφ相を有する複合酸化物を工業的にも容易に得ることができる複合酸化物の製造法を提供することにある。

【０００７】

【課題を解決するための手段】本発明によれば、酸化セリウム、酸化ジルコニウム及び酸化ハフニウムを含有する複合酸化物であって、該複合酸化物が、酸化セリウム４．９９～９８．８９重量%、酸化ジルコニウム１～９５重量%及び酸化ハフニウム０．０１～２０重量%を含み、更に酸化チタン、酸化タングステン、酸化ニッケル、酸化銅、酸化鉄、酸化アルミニウム、酸化珪素、酸

化ベリリウム、酸化マグネシウム、酸化カルシウム、酸化ストロンチウム、酸化バリウム、セリウム以外の希土類金属酸化物又はこれらの混合物０．１～１０重量%を含み、結晶相としてφ相を含有し、且つ４００～７００℃において１００μｍｏｌ／ｇ以上の酸素吸収・放出能を有する複合酸化物が提供される。また本発明によれば、セリウムイオン、ジルコニウムイオン及びハフニウムイオンを含む溶液に、更にチタンイオン、タングステンイオン、ニッケルイオン、銅イオン、アルミニウムイオン、珪素イオン、ベリリウムイオン、マグネシウムイオン、カルシウムイオン、ストロンチウムイオン、バリウムイオン、セリウム以外の希土類金属イオン又はこれらの混合物０．１～１０重量%を含有させた溶液と、アンモニア水溶液、重炭酸アンモニウム水溶液又はシュウ酸水溶液とを混合して複合塩沈澱物を調製した後、該複合塩沈澱物を４００℃を超える温度で焼成し、結晶相としてφ相を生成させることを特徴とする酸素吸収・放出能を有する複合酸化物の製造法（以下第１の製造法と称す）が提供される。更に本発明によれば、酸化セリウム、酸化ジルコニウム及び酸化ハフニウムに、酸化チタン、酸化タングステン、酸化ニッケル、酸化銅、酸化アルミニウム、酸化珪素、酸化ベリリウム、酸化マグネシウム、酸化カルシウム、酸化ストロンチウム、酸化バリウム、セリウム以外の希土類金属の酸化物又はこれらの混合物を混合した後、加圧成形し、７００～１５００℃で焼成し、結晶相としてφ相を生成させることを特徴とする酸素吸収・放出能を有する複合酸化物の製造法（以下第２の製造法と称す）が提供される。

【０００８】以下本発明を更に詳細に説明する。本発明の酸素吸収・放出能を有する複合酸化物（以下複合酸化物Ａと称す）は、酸化セリウム４．９９～９８．８９重量%、酸化ジルコニウム１～９５重量%及び酸化ハフニウム０．０１～２０重量%を含み、更に酸化チタン、酸化タングステン、酸化ニッケル、酸化銅、酸化鉄、酸化アルミニウム、酸化珪素、酸化ベリリウム、酸化マグネシウム、酸化カルシウム、酸化ストロンチウム、酸化バリウム、セリウム以外の希土類金属酸化物又はこれらの混合物（以下他の金属酸化物と称す）０．１～１０重量%を含有する。この際各成分の含有割合が前記範囲外の場合には、十分な酸素吸収・放出能を発揮することができない。

【０００９】本発明の複合酸化物Ａは、４００～７００℃の温度範囲において、１００μｍｏｌ／ｇ以上、好ましくは１５０μｍｏｌ／ｇ以上の酸素吸収・放出能を有し、このような酸素吸収・放出能は、複合酸化物Ａ中のセリウムの価数が、製造時４価であり、水素気流中等の還元下で加熱することにより３価となり、この価数変化によって生じる。また含有されるジルコニウム及びハフニウムは、セリウムの酸素吸収・放出能を促進する成分であって、その価数は４価で一定である。また結晶構造

としてφ相を有する。このφ相は、tetragonalのφ相が知られている（V.Longo and D.Minichelli:J.Amer,Ceramic Soc.,56(1973),600.;P,Duran,M Gonzalez,C.Moure,J.R.Jurado and C.Pascual:J.Materials Sci.,25(1990),5001.）。生成したφ相には同量のh-tetragonal相とＣａＦ$_2$構造相が含有されている。このφ相は、計算で算出したＸ線回折パターンの（１１１）面、（００２）面、（２００）面、（２０２）面、（２２０）面、（１１３）面、（３１１）面及び（２２２）面にピークを示す結晶相であって、Ｘ線回折により同定することができる。

【００１０】本発明の第１の製造法により、前記複合酸化物Ａを調製するには、セリウムイオン、ジルコニウムイオン及びハフニウムイオンを含む溶液に、チタンイオン、タングステンイオン、ニッケルイオン、銅イオン、鉄イオン、アルミニウムイオン、珪素イオン、ベリリウムイオン、マグネシウムイオン、カルシウムイオン、ストロンチウムイオン、バリウムイオン、セリウム以外の他の希土類金属イオン又はこれらの混合イオンを含む溶液と、アンモニア水溶液、重炭酸アンモニウム水溶液又はシュウ酸水溶液を混合し、まずセリウム、ジルコニウム及びハフニウム含有複合塩沈澱物を調製する。該セリウムイオン、ジルコニウムイオン及びハフニウムイオンを含む溶液は、例えば硝酸セリウム水溶液とハフニウム含有ジルコニウム硝酸塩水溶液とを混合する方法等により得ることができる。

【００１１】前記セリウムイオン、ジルコニウムイオン及びハフニウムイオンを含む溶液の濃度は、各イオンを酸化物換算して、好ましくは３０～２００ｇ／リットル、特に好ましくは５０～１００ｇ／リットルの範囲であり、その他の金属イオン溶液の濃度は、イオンを酸化物換算して、５０～１００ｇ／リットルが望ましい。またセリウムイオン、ジルコニウムイオン、ハフニウムイオン及び他の金属イオンの配合割合は、各イオンを酸化物としての重量比で換算して、４．９９～９８．８９：１～９５：０．０１～２０：０．１～１０であるのが好ましい。この際他の金属イオンの混合割合が０．１重量%未満の場合には、φ相を生成させるのが困難である。

【００１２】更に前記金属イオン溶液に混合する溶液の濃度は、アンモニア水溶液の場合、好ましくは１～２Ｎ、特に好ましくは１～１．５Ｎ、重炭酸アンモニウム水溶液の場合、好ましくは５０～２００ｇ／リットル、特に好ましくは１００～１５０ｇ／リットル、シュウ酸水溶液の場合、５０～１００ｇ／リットル、特に好ましくは５０～６０ｇ／リットルの範囲である。また前記金属イオンを含む溶液とアンモニア水溶液、重炭酸アンモニウム水溶液又はシュウ酸水溶液との混合割合は、それぞれ重量比で、１：１～１：１０が好ましい。この際得られる複合塩沈澱物は、例えば複合水酸化物、複合炭酸塩等である。

5

【００１３】次いで前記複合塩沈澱物を４００℃を超える温度で、好ましくは５００～１０００℃、特に好ましくは７５０～１０００℃において１～１０時間焼成することによりφ相を有する所望の複合酸化物を得ることができる。前記焼結温度が４００℃以下の場合には、所望のφ相を生成させることができない。また複合塩沈澱物を予め水熱処理等してから前記焼成工程を行うこともできる。該水熱処理は、通常オートクレーブ等により実施でき、その際の温度は１００～１３５℃、処理時間は０．５～１時間の範囲であるのが望ましい。

【００１４】また本発明の第２の製造法により複合酸化物Ａを調製するには、酸化セリウム、酸化ジルコニウム及び酸化ハフニウムに、酸化チタン、酸化タングステン、酸化ニッケル、酸化銅、酸化アルミニウム、酸化珪素、酸化ベリリウム、酸化マグネシウム、酸化カルシウム、酸化ストロンチウム、酸化バリウム、セリウム以外の希土類金属の酸化物又はこれらの混合物を混合した後、加圧成形し、特定温度で焼成する。前記酸化ジルコニウム及び酸化ハフニウムとしては、ハフニウム含有酸化ジルコニウムを用いることもできる。前記各金属酸化物の配合割合は、重量比で、酸化セリウム４．９９～９８．８９：酸化ジルコニウム１～９５：酸化ハフニウム０．０１～２０：他の金属酸化物０．１～１０の割合であるのが好ましい。前記他の金属酸化物の混合割合が０．１重量%未満の場合には、φ相の生成が困難である。

【００１５】前記金属酸化物を混合するには、通常のボールミル等を用いて均一に混合するのが好ましい。次に混合した金属酸化物を加圧成形機で、好ましくは２００～１０００ｋｇ／ｃｍ²の圧力でペレット状等に加圧成形する。得られた成形物は、その後、７００～１５００℃、好ましくは９００～１３００℃で、１～１０時間加熱焼結することにより、φ相を有する所望の複合酸化物Ａを得ることができる。得られた焼結体は、ボールミル等の粉砕機で、好ましくは１．０～１００μｍに粉砕して用いるのが望ましい。前記焼結温度が７００℃未満の場合には、所望のφ相の生成が得られず、また１５００℃を超えると酸素吸収・放出能が低下するので好ましくない。

【００１６】

【発明の効果】本発明の複合酸化物Ａは、酸化セリウム、酸化ジルコニウム及び酸化ハフニウムを含み、結晶相としてφ相を有するので、４００～７００℃の温度範囲において、１００μｍｏｌ／ｇ以上の酸素吸収・放出能を示し、従って、従来の酸化セリウム及びセリウム、ジルコニウム複合酸化物に代えて触媒分野及び機能性セラミックス分野において極めて有用である。また本発明の製造法では、前記φ相を有する複合酸化物Ａを、容易にしかも短時間に得ることができる。

【００１７】

6

【実施例】以下、実施例及び比較例により更に詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【００１８】

【実施例１】酸化セリウム（三徳金属工業株式会社製：９９．９%）２３．９ｇと、酸化ハフニウム１．１７重量%を含有する酸化ジルコニウム（三徳金属工業株式会社製、酸化ジルコニウム純度９８．８３重量%）２５．７ｇと、一般市販酸化カルシウム（純度９９．９%）０．４ｇを、ボールミルで混合後、加圧成形機で成形圧５００ｋｇ／ｃｍ²としてペレットを成形後、大気圧中１５００℃で５時間焼結した。このペレットをボールミルで粉砕して複合酸化物５０ｇを得た。得られた複合酸化物を、「固体電解質を用いた閉回路酸素分析手法によるプラセオジム酸化物薄膜の相変化の検出」（八尾伸也、幸塚善作：電気化学（電気化学協会誌）61,No.2,P262(1993)）に示される電気化学的酸素ポンプ式閉回路酸素分析装置を用いて、酸素吸収・放出能特性を測定した。結果を表１に示す。またＸ線回折装置（島津製作所社製）で結晶構造の回析を行ったところφ相を有していることが確認できた。その結果を図１に示す。更に得られた複合酸化物の組成は、酸化セリウム４７．７重量%、酸化ジルコニウム５０．９重量%、酸化ハフニウム０．６重量%、酸化カルシウム０．８重量%であった。

【００１９】

【実施例２】高純度硝酸セリウム溶液（三徳金属工業株式会社製：純度９９．９%）を水に溶解して調製した酸化セリウム濃度３００ｇ／リットルの硝酸セリウム水溶液７９ｍｌと、ジルコニウム全量に対してハフニウムを１．１７重量%含有する硝酸ジルコニウム含有溶液を水に溶解して調製した酸化ジルコニウム濃度２５重量%の硝酸ジルコニウム含有水溶液６８ｍｌと、硝酸イットリウム（三徳金属工業株式会社製：純度９９．９重量%）を水に溶解して調製した酸化イットリウム濃度１００ｇ／リットルの硝酸イットリウム水溶液８ｍｌとを混合し、Ｃｅ：Ｚｒ：Ｈｆ：Ｙ＝４９．９：４７．８：０．７：１．６（重量比）であって、複合酸化物濃度５０ｇ／リットルとしたセリウムイオン、ジルコニウムイオン、ハフニウムイオン及びイットリウムイオン含有溶液を調製した。

【００２０】次いで得られた溶液１リットルに別に調製した１５０ｇ／リットル重炭酸アンモニウム水溶液１リットルを添加混合し、セリウム、ジルコニウム、ハフニウム及びイットリウム含有複合炭酸塩の沈澱物を得た。

【００２１】得られた複合炭酸塩を９００℃で５時間焼成して複合酸化物５０ｇを得た。この複合酸化物の組成は、酸化セリウム４７．６重量%、酸化ジルコニウム５０．２重量%、酸化ハフニウム０．６重量%、酸化イットリウム１．６重量%であり、またＸ線回折によってφ相を有していることが判った。更に複合酸化物の酸素吸放出特性を実施例１と同様に測定した。結果を表１に示

す。

【００２２】

【実施例３】酸化セリウム（三徳金属工業株式会社製：純度９９．９%）１２．８ｇと、酸化ハフニウム１．１７重量%含有する酸化ジルコニウム（三徳金属工業株式会社製：酸化ジルコニウム純度９８．８３重量%）３６．９ｇと、酸化マグネシウム（和光純薬工業株式会社製：純度９９．９%）０．３ｇを、ボールミルで混合後、加圧機で成形圧５００ｋｇ／ｃｍ²としてペレットを成形後、大気中１３００℃で５時間焼結した。このペレットをボールミルで粉砕して複合酸化物を得た。得られた複合酸化物について、実施例１と同様に酸素吸放出特性を測定した。結果を表１に示す。また複合酸化物の組成は、酸化セリウム２５．６重量%、酸化ジルコニウム７２．９重量%、酸化ハフニウム０．９重量%、酸化マグネシウム０．６重量%であり、Ｘ線回折の結果φ相を有していることが判った。

【００２３】

【比較例１及び２】表１に示す組成となるような原料を使用した以外は、実施例２と同様に湿式共沈法で複合酸化物を調製した。得られた複合酸化物の酸素吸放出特性を実施例１と同様に測定した。その結果を表１に示す。また実施例１と同様にＸ線回折を行った。その結果を図２に示す。

【００２４】

【比較例３及び４】表１に示す組成となるような原料を使用した以外は、実施例１と同様に乾式混合焼結法で複合酸化物を調製した。得られた複合酸化物の酸素吸放出特性を実施例１と同様に測定した。その結果を表１に示す。また実施例１と同様にＸ線回折を行った。その結果を図２に示す。

【００２５】

【表１】

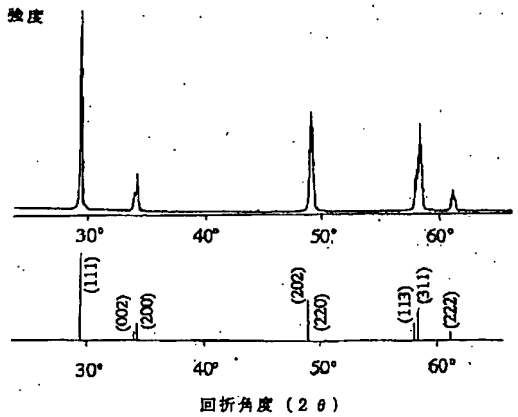
	組　成（酸素物重量%）						酸素吸放出能
	Ce	Zr	Hf	Ca	Y	Mg	酸素μmol／g
実施例 1	57.7	41.0	0.5	0.8	—	—	935
〃 2	46.7	50.2	0.6	—	1.6	—	917
〃 3	25.6	72.9	0.9	—	—	0.6	552
比較例 1	58.2	41.3	0.5	—	—	—	463
〃 2	48.1	51.3	0.6	—	—	—	655
〃 3	42.8	56.5	0.7	—	—	—	516
〃 4	25.8	73.3	0.9	—	—	—	408

【図面の簡単な説明】

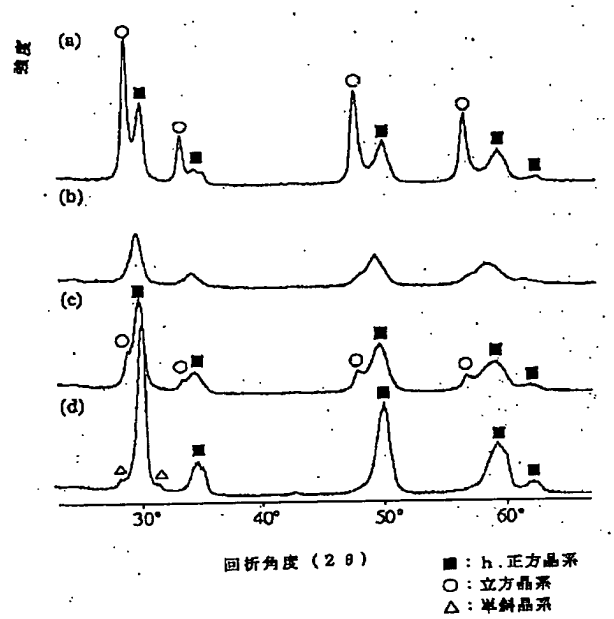
【図１】図１は、実施例１で合成した複合酸化物のＸ線回折の結果と、φ相の計算値によるＸ線パターンとを示すグラフである。

【図２】図２は、比較例１～４で合成した複合酸化物のＸ線回折による結晶構造を示すグラフであって、（ａ）は比較例１のグラフ、（ｂ）は比較例２のグラフ、（ｃ）は比較例３のグラフ、（ｄ）は比較例４のグラフである。

【図１】



【図２】



【手続補正書】
【提出日】平成７年１０月１２日
【手続補正１】
【補正対象書類名】明細書
【補正対象項目名】請求項２
【補正方法】変更
【補正内容】
【請求項２】　セリウムイオン、ジルコニウムイオン及びハフニウムイオンを含む溶液に、更にチタンイオン、タングステンイオン、ニッケルイオン、銅イオン、鉄イオン、アルミニウムイオン、珪素イオン、ベリリウムイオン、マグネシウムイオン、カルシウムイオン、ストロンチウムイオン、バリウムイオン、セリウム以外の希土類金属イオン又はこれらの混合物０．１～１０重量%を含有させた溶液と、アンモニア水溶液、重炭酸アンモニウム水溶液又はシュウ酸水溶液とを混合して複合塩沈澱物を調製した後、該複合塩沈澱物を４００℃を超える温度で焼成し、結晶相としてφ相を生成させることを特徴とする酸素吸収・放出能を有する複合酸化物の製造法。
【手続補正２】
【補正対象書類名】明細書
【補正対象項目名】請求項３
【補正方法】変更
【補正内容】
【請求項３】　酸化セリウム、酸化ジルコニウム及び酸化ハフニウムに、酸化チタン、酸化タングステン、酸化ニッケル、酸化銅、酸化鉄、酸化アルミニウム、酸化珪素、酸化ベリリウム、酸化マグネシウム、酸化カルシウム、酸化ストロンチウム、酸化バリウム、セリウム以外の希土類金属の酸化物又はこれらの混合物を混合し、加圧成形した後、７００～１５００℃で焼成し、結晶相としてφ相を生成させることを特徴とする酸素吸収・放出能を有する複合酸化物の製造法。
【手続補正３】
【補正対象書類名】明細書
【補正対象項目名】０００７
【補正方法】変更
【補正内容】
【０００７】
【課題を解決するための手段】本発明によれば、酸化セリウム、酸化ジルコニウム及び酸化ハフニウムを含有する複合酸化物であって、該複合酸化物が、酸化セリウム４．９９～９８．８９重量%、酸化ジルコニウム１～９５重量%及び酸化ハフニウム０．０１～２０重量%を含み、更に酸化チタン、酸化タングステン、酸化ニッケル、酸化銅、酸化鉄、酸化アルミニウム、酸化珪素、酸化ベリリウム、酸化マグネシウム、酸化カルシウム、酸化ストロンチウム、酸化バリウム、セリウム以外の希土類金属酸化物又はこれらの混合物０．１～１０重量%を含み、結晶相としてφ相を含有し、且つ４００～７００℃において１００μｍｏｌ／ｇ以上の酸素吸収・放出能

を有する複合酸化物が提供される。また本発明によれば、セリウムイオン、ジルコニウムイオン及びハフニウムイオンを含む溶液に、更にチタンイオン、タングステンイオン、ニッケルイオン、銅イオン、鉄イオン、アルミニウムイオン、珪素イオン、ベリリウムイオン、マグネシウムイオン、カルシウムイオン、ストロンチウムイオン、バリウムイオン、セリウム以外の希土類金属イオン又はこれらの混合物０．１～１０重量%を含有させた溶液と、アンモニア水溶液、重炭酸アンモニウム水溶液又はシュウ酸水溶液とを混合して複合塩沈澱物を調製した後、該複合塩沈澱物を４００℃を超える温度で焼成し、結晶相としてφ相を生成させることを特徴とする酸素吸収・放出能を有する複合酸化物の製造法（以下第１の製造法と称す）が提供される。更に本発明によれば、酸化セリウム、酸化ジルコニウム及び酸化ハフニウムに、酸化チタン、酸化タングステン、酸化ニッケル、酸化銅、酸化鉄、酸化アルミニウム、酸化珪素、酸化ベリリウム、酸化マグネシウム、酸化カルシウム、酸化ストロンチウム、酸化バリウム、セリウム以外の希土類金属の酸化物又はこれらの混合物を混合した後、加圧成形し、７００～１５００℃で焼成し、結晶相としてφ相を生成させることを特徴とする酸素吸収・放出能を有する複合酸化物の製造法（以下第２の製造法と称す）が提供される。

【手続補正４】
【補正対象書類名】明細書
【補正対象項目名】００１８
【補正方法】変更
【補正内容】
【００１８】
【実施例１】酸化セリウム（三徳金属工業株式会社製：９９．９%）２３．９gと、酸化ハフニウム１．１７重量%を含有する酸化ジルコニウム（三徳金属工業株式会社製、酸化ジルコニウム純度９８．８３重量%）２５．７gと、一般市販酸化カルシウム（純度９９．９%）０．４gを、ボールミルで混合後、加圧成形機で成形圧５００kg／cm²としてペレットを成形後、大気圧中１５００℃で５時間焼結した。このペレットをボールミルで粉砕して複合酸化物５０gを得た。得られた複合酸化物を、「固体電解質を用いた閉回路酸素分析手法によるプラセオジム酸化物薄膜の相変化の検出」（八尾伸也、幸塚善作：電気化学（電気化学協会誌）61, No. 2, P262(1993)）に示される電気化学的酸素ポンプ式閉回路酸素分析装置を用いて、酸素吸収・放出能特性を測定した。結果を表１に示す。またＸ線回折装置（島津製作所社製）で結晶構造の回析を行ったところφ相を有していることが確認できた。その結果を図１に示す。更に得られた複合酸化物の組成は、酸化セリウム５７．７重量%、酸化ジルコニウム４１．０重量%、酸化ハフニウム０．５重量%、酸化カルシウム０．８重量%であった。

【手続補正５】
【補正対象書類名】明細書
【補正対象項目名】００２５
【補正方法】変更
【補正内容】
【００２５】
【表１】

	組成（酸化物重量%）						酸素吸放出能
	Ce	Zr	Hf	Ca	Y	Mg	酸素μmol/g
実施例１	57.7	41.0	0.5	0.8	—	—	９３５
実施例２	47.6	50.2	0.6	—	1.6	—	９１７
実施例３	25.6	72.9	0.9	—	—	0.6	５５２
比較例１	58.2	41.3	0.5	—	—	—	４６３
比較例２	48.1	51.3	0.6	—	—	—	６５５
比較例３	42.8	56.5	0.7	—	—	—	５１６
比較例４	25.8	73.3	0.9	—	—	—	４０８

フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁶	識別記号	庁内整理番号	ＦＩ	技術表示箇所
Ｃ０１Ｇ　53/00		Ａ		
Ｃ０４Ｂ　35/48				
35/50				

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-109021

(43)Date of publication of application : 30.04.1996

(51)Int.Cl. C01G 25/00
B01J 20/02
C01G 41/00
C01G 49/00
C01G 53/00
C04B 35/48
C04B 35/50

(21)Application number : 06-241663

(22)Date of filing : 05.10.1994

(71)Applicant : SANTOKU KINZOKU KOGYO KK

(72)Inventor : YAO SHINYA
YOKOI HIDEO

(54) COMPOSITE OXIDE HAVING OXYGEN-ABSORBING AND RELEASING ABILITY AND ITS PRODUCTION

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain the composite oxide having an excellent oxygenabsorbing and releasing ability and having a ϕ phase as a crystal phase by adding specific metal oxides.

CONSTITUTION: A solution containing cerium ions, zirconium ions and hafnium ions is mixed with a solution containing other ions such as titanium ions or tungsten ions and an ammonium aqueous solution, an ammonium bicarbonate aqueous solution or an oxalic acid aqueous solution to obtain the composite salt precipitates containing the cerium, the zirconium and the hafnium. The precipitates are calcined at 500-1000° C for 1-10hr to obtain the composite oxide having a ϕ phase as a crystal phase. The composite oxide contains 4.99-98.89wt.% of cerium oxide, 1-95wt.% of zirconium oxide, 0.01-20wt.% of hafnium oxide, and further 1-10wt.% of another metal oxide such as titanium oxide or tungsten oxide or their mixture, and has an oxygen-absorbing and releasing ability of ≥100μmol/g at 400-700° C.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 12.03.2001

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

* NOTICES *

Japan Pat nt Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2.**** shows the word which can not be translated.
3.In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]
[Claim 1] It is a multiple oxide containing a cerium oxide, a zirconium oxide, and an oxidization hafnium. This multiple oxide contains 4.99 - 98.89 % of the weight of cerium oxides, 1 - 95 % of the weight of zirconium oxides, and 0.01 - 20 % of the weight of oxidization hafniums. Furthermore, titanium oxide, a tungstic oxide, nickel oxide, a copper oxide, an iron oxide, An aluminum oxide, oxidization silicon, a beryllium oxide, a magnesium oxide, The multiple oxide which contains phi phase as a crystal phase, including the rare-earth-metal oxides or such mixture other than a calcium oxide, a strontium oxide, a barium oxide, and a cerium 0.1 to 10% of the weight, and has the oxygen uptake and discharge ability more than 100micromol/g in 400-700 degrees C.
[Claim 2] The manufacturing method of a multiple oxide characterized by providing the following The solution which made the solution containing cerium ion, zirconium ion, and hafnium ion contain titanium ion, tungsten ion, nickel ion, a copper ion, aluminum ion, silicon ion, beryllium ion, magnesium ion, calcium ion, strontium ion, barium ion, rare earth metal ions other than a cerium, or 0.1 - 10 % of the weight of such mixture further The oxygen uptake and discharge ability characterized by calcinating this compound salt precipitation object at the temperature exceeding 400 degrees C, and making phi phase generate as a crystal phase after mixing an aqueous ammonia solution, ammonium-bicarbonate solution, or oxalic acid solution and preparing a compound salt precipitation object
[Claim 3] The manufacturing method of the multiple oxide which has the oxygen uptake and discharge ability characterized by calcinating to a cerium oxide, a zirconium oxide, and an oxidization hafnium at 700-1500 degrees C, and making them generate phi phase as a crystal phase after mixing and carrying out pressing of the oxides or such mixture of a rare earth metal other than titanium oxide, a tungstic oxide, nickel oxide, a copper oxide, an aluminum oxide, oxidization silicon, a beryllium oxide, a magnesium oxide, a calcium oxide, a strontium oxide, a barium oxide, and a cerium.

[Translation done.]

* NOTICES *

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2.**** shows the word which can not be translated.
3.In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]
[0001]
[Industrial Application] this invention can be used for the catalyst for exhaust gas pure, functional ceramics, etc., and relates to the multiple oxide of the new gestalt which has especially excellent an oxygen uptake and discharge ability, and its manufacturing method.
[0002]
[Description of the Prior Art] conventionally, improvement in the rate of purification which HC/CO/NOx which is an exhaust gas component is looked like [improvement], and receives is performed using the property of the cerium oxide of the cerium oxide being used in large quantities as the catalyst for exhaust gas pure, ceramics, etc., for example, carrying out an oxygen uptake under an oxidizing atmosphere in a catalyst field, and carrying out oxygen discharge under reducing atmosphere Moreover, in the ceramic field, it is used for conductive ceramics, such as a solid electrolyte, etc. as mixture with other elements, and a compound using the property of the aforementioned cerium oxide. As the method of preparation of such a conventional cerium oxide, oxalic acid or an ammonium bicarbonate is added in the nitrate solution or chloride solution of a cerium, and the method of washing, drying and calcinating the settlings obtained a ** exception etc. is learned, for example.
[0003] However, although the multiple oxide which makes a principal component the conventional cerium oxide manufactured by the aforementioned method etc. has an oxygen uptake and discharge ability, it cannot perform sufficient oxygen uptake and discharge in 400-700 degrees C, and has the fault of a performance falling after the heating at high temperature beyond it.
[0004] By the way, the cerium and zirconium multiple oxide (JP,5-105428,A) which have hyperoxia absorption / discharge ability are known conventionally. As a manufacturing method of this multiple oxide, after mixing the solution which made other metal ions contain, and an aqueous ammonia solution, ammonium-bicarbonate solution or oxalic acid solution in the solution containing cerium ion, zirconium ion, and hafnium ion and preparing a compound salt precipitation object in it, the method of sintering this compound salt precipitation object at the temperature of 300 degrees C or more is shown in it. however, as for the aforementioned sintering temperature, 400 degrees C or less are meant substantially -- **** -- it does not pass and is not taught about the crystal structure of the multiple oxide obtained further having phi phase When the crystal structure of this conventional multiple oxide is investigated in detail in the example of comparison mentioned later, it has become clear that it is the mixed phase of CaF2 tectofacies, a h-tertragonal phase, and a monoclinic phase (refer to drawing 2). On the other hand, phi phase of tetragonal is known as a crystal phase (V. Longo and D.Minichelli:J.Amer, Ceramic Soc., 56 (1973), 600.-Duran, M Gonzalez, C.Moure, J.R.Jurado and C.Pascual:J.Materials Sci., 25 (1990), 5001.). It is reported that this phase is generated for the first time by annealing several months by 993K, and the manufacture is very difficult. Moreover, in the multiple oxide containing the metallic oxide of a cerium oxide, a zirconium oxide, an oxidization hafnium, and others, the actual condition is not conventionally known about what has phi phase.
[0005]
[Problem(s) to be Solved by the Invention] The purpose of this invention is to offer the new multiple oxide which has outstanding oxygen uptake and discharge ability, and has phi phase as a crystal phase including a cerium oxide, a zirconium oxide, and an oxidization hafnium.
[0006] Another purpose of this invention is to offer the manufacturing method of the multiple oxide which can obtain industrially and easily the multiple oxide which has outstanding oxygen uptake and discharge ability, and has phi phase as the crystal structure.
[0007]
[Means for Solving the Problem] According to this invention, it is a multiple oxide containing a cerium oxide, a

zirconium oxide, and an oxidization hafnium. This multiple oxide contains 4.99 - 98.89 % of the weight of cerium oxides, 1 - 95 % of the weight of zirconium oxides, and 0.01 - 20 % of the weight of oxidization hafniums. Furthermore, titanium oxide, a tungstic oxide, nickel oxide, a copper oxide, an iron oxide, An aluminum oxide, oxidization silicon, a beryllium oxide, a magnesium oxide, The rare-earth-metal oxides or 0.1 - 10 % of the weight of such mixture other than a calcium oxide, a strontium oxide, a barium oxide, and a cerium is included. The multiple oxide which contains phi phase as a crystal phase, and has the oxygen uptake and discharge ability more than 100micromol/g in 400-700 degrees C is offered. According to this invention, in moreover, the solution containing cerium ion, zirconium ion, and hafnium ion Furthermore, titanium ion, tungsten ion, nickel ion, a copper ion, Aluminum ion, silicon ion, beryllium ion, magnesium ion, The solution which made calcium ion, strontium ion, barium ion, rare-earth-metal ion other than a cerium, or 0.1 - 10 % of the weight of such mixture contain, After mixing an aqueous ammonia solution, ammonium-bicarbonate solution, or oxalic acid solution and preparing a compound salt precipitation object, This compound salt precipitation object is calcinated at the temperature exceeding 400 degrees C, and the manufacturing method (the 1st manufacturing method is called below) of the multiple oxide which has the oxygen uptake and discharge ability characterized by making phi phase generate as a crystal phase is offered. According to this invention, furthermore, to a cerium oxide, a zirconium oxide, and an oxidization hafnium Titanium oxide, a tungstic oxide, nickel oxide, a copper oxide, an aluminum oxide, Oxidization silicon, a beryllium oxide, a magnesium oxide, a calcium oxide, a strontium oxide, After mixing the oxides or such mixture of the rare earth metal other than a barium oxide and a cerium, Pressing is carried out, it calcinates at 700-1500 degrees C, and the manufacturing method (the 2nd manufacturing method is called below) of the multiple oxide which has the oxygen uptake and discharge ability characterized by making phi phase generate as a crystal phase is offered.

[0008] this invention is explained still in detail below. The multiple oxide (a multiple oxide A is called below) which has the oxygen uptake and discharge ability of this invention contains the rare-earth-metal oxides or 0.1 - 10 % of the weight (a metallic oxide besides the following is called) of such mixture other than titanium oxide, a tungstic oxide, nickel oxide, a copper oxide, an iron oxide, an aluminum oxide, oxidization silicon, a beryllium oxide, a magnesium oxide, a calcium oxide, a strontium oxide, a barium oxide, and a cerium further including 4.99 - 98.89 % of the weight of cerium oxides, 1 - 95 % of the weight of zirconium oxides, and 0.01 - 20 % of the weight Under the present circumstances, when the content rate of each component is outside the aforementioned range, sufficient oxygen uptake and discharge ability cannot be demonstrated.

[0009] In a 400-700-degree C temperature requirement, more than 100micromol/g, preferably, the multiple oxide A of this invention has the oxygen uptake and discharge ability more than 150micromol/g, and the valence of the cerium in a multiple oxide A is tetravalence at the time of manufacture, and serves as trivalent by heating under reduction of the hydrogen air current middle class, and it produces such an oxygen uptake and discharge ability by this valence change. Moreover, the zirconium and hafnium to contain are a component which promotes the oxygen uptake and discharge ability of a cerium, and the valence is fixed at tetravalence. Moreover, it has phi phase as the crystal structure. As for this phi phase, phi phase of tetragonal is known (V. Longo and D.Minichelli:J.Amer, Ceramic Soc., 56 (1973), 600.-Duran, M Gonzalez, C.Moure, J.R.Jurado and C.Pascual:J.Materials Sci., 25 (1990), 5001.). In generated phi phase, the h-tetragonal phase of the amount of said and CaF2 tectofacies contain. This phi phase is a crystal phase which shows a peak to the field (111), the field (002), the field (200), the field (202), the field (220), the field (113), field (311), and (222) field of the X diffraction pattern computed by calculation, and can be identified according to an X diffraction.

[0010] According to the 1st manufacturing method of this invention, in order to prepare the aforementioned multiple oxide A In the solution containing cerium ion, zirconium ion, and hafnium ion Titanium ion, tungsten ion, nickel ion, a copper ion, iron ion, The solution containing aluminum ion, silicon ion, beryllium ion, magnesium ion, calcium ion, strontium ion, barium ion, other rare-earth-metal ion other than a cerium, or these mixed ion, An aqueous ammonia solution, ammonium-bicarbonate solution, or oxalic acid solution is mixed, and a cerium, a zirconium, and a hafnium content compound salt precipitation object are prepared first. The solution containing this cerium ion, zirconium ion, and hafnium ion can be obtained by the method of mixing for example, cerium-nitrate solution and hafnium content zirconium nitrate solution etc.

[0011] The concentration of the solution containing the aforementioned cerium ion, zirconium ion, and hafnium ion carries out the oxide conversion of each ion, 30-200g /is [l.] the range of 50-100g/l. especially preferably, and its l. is [the concentration of other metal ion solutions carries out the oxide conversion of the ion, and] preferably desirable in 50-100g /. Moreover, the blending ratio of coal of cerium ion, zirconium ion, hafnium ion, and other metal ions converts each ion by the weight ratio as an oxide, and it is desirable that it is 4.99-98.89:1-95:0.01-20:0.1-10. Under the present circumstances, when the mixed rate of other metal ions is less than 0.1 % of the weight, it is difficult to make phi phase generate.

[0012] Furthermore, in the case of an aqueous ammonia solution, in the case of 1-1.5N, and ammonium-bicarbonate

solution, 1-2 Ns, when 50-200g /of concentration of the solution mixed in the aforementioned metal ion solution is [l.] 100-150g [l.] /and oxalic acid solution especially preferably preferably, it is [l.] the ranges of 50-60g/l. especially preferably 50-100g /especially preferably preferably. Moreover, the mixed rate with the solution containing the aforementioned metal ion, an aqueous ammonia solution, ammonium-bicarbonate solution, or oxalic acid solution is a weight ratio, respectively, and 1:1-1:10 are desirable. Under the present circumstances, the compound salt precipitation objects obtained are for example, a compound hydroxide, a compound carbonate, etc.

[0013] Subsequently, the multiple oxide of the request which has phi phase can be obtained by calcinating [at the temperature which exceeds 400 degrees C for the aforementioned compound salt precipitation object] 500-1000 degrees C in 750-1000 degrees C for 1 to 10 hours especially preferably. When the aforementioned sintering temperature is 400 degrees C or less, desired phi phase cannot be made to generate. Moreover, after hydrothermal processing etc. carries out a compound salt precipitation object beforehand, the aforementioned baking process can also be performed. This hydrothermal processing can usually be carried out with an autoclave etc., and it is desirable for the temperature in that case to be 100-135 degrees C, and for the range of the processing time to be 0.5 - 1 hour.

[0014] Moreover, in order to prepare a multiple oxide A according to the 2nd manufacturing method of this invention, after mixing the oxides or such mixture of the rare earth metal other than titanium oxide, a tungstic oxide, nickel oxide, a copper oxide, an aluminum oxide, oxidization silicon, a beryllium oxide, a magnesium oxide, a calcium oxide, a strontium oxide, a barium oxide, and a cerium to a cerium oxide, a zirconium oxide, and an oxidization hafnium, pressing is carried out to them and it calcinates at specific temperature to them. A hafnium content zirconium oxide can also be used as the aforementioned zirconium oxide and an oxidization hafnium. The blending ratio of coal of each aforementioned metallic oxide is a weight ratio, and it is desirable that it is the rate of the metallic oxides 0.1-10 besides cerium-oxide 4.99-98.89:zirconium-oxide 1 - 95:oxidization hafnium 0.01-20:. When the mixed rate of a metallic oxide besides the above is less than 0.1 % of the weight, generation of phi phase is difficult.

[0015] In order to mix the aforementioned metallic oxide, mixing uniformly using the usual ball mill etc. is desirable. Next, pressing of the mixed metallic oxide is preferably carried out to the shape of a pellet etc. by the pressure of 200 - 1000 kg/cm2 with a pressing machine. After that, preferably, the obtained moldings is 900-1300 degrees C, and can obtain 700-1500 degrees C of multiple oxides A of the request which has phi phase by carrying out heating sintering for 1 to 10 hours. The obtained sintered compacts are grinders, such as a ball mill, and it is desirable to grind and use for 1.0-100 micrometers preferably. Since an oxygen uptake and discharge ability will fall if generation of desired phi phase is not obtained and it exceeds 1500 degrees C when the aforementioned sintering temperature is less than 700 degrees C, it is not desirable.

[0016]

[Effect of the Invention] Since the multiple oxide A of this invention has phi phase as a crystal phase including a cerium oxide, a zirconium oxide, and an oxidization hafnium, in a 400-700-degree C temperature requirement, it shows the oxygen uptake and discharge ability more than 100micromol/g, therefore replaces it with the conventional cerium oxide and a cerium, and a zirconium multiple oxide, and is very useful in a catalyst field and a functional ceramic field. Moreover in the manufacturing method of this invention, the multiple oxide A which has the aforementioned phi phase can be obtained easily in a short time.

[0017]

[Example] Hereafter, although an example and the example of comparison explain still in detail, this invention is not limited to these.

[0018]

[Example 1] It was sintered after mixture with the ball mill, and 23.9g (triple-purpose metal industry incorporated company make : 99.9%) of cerium oxides, 25.7g (triple-purpose metal industry incorporated company make, 98.83 % of the weight of zirconium-oxide purity) of zirconium oxides containing 1.17 % of the weight of oxidization hafniums, and 0.4g (99.9% of purity) of general marketing calcium oxides were sintered at 1500 degrees C among [after fabricating a pellet] atmospheric pressure as moulding pressure 500 kg/cm2 with the pressing machine for 5 hours. The ball mill ground this pellet and 50g of multiple oxides was obtained. The oxygen uptake and the discharge ability property were measured using the electrochemical oxygen-pumping formula closed-circuit oxygen analyser shown in "detection of the phase change of the praseodymium oxide thin film by the closed-circuit oxygen tools of analysis using the solid electrolyte" (Shinya Yao, the Zensaku Yukitsuka:electrochemistry (electrochemistry association magazine) 61, No.2, P262 (1993)) in the obtained multiple oxide. A result is shown in Table 1. Moreover, when X diffraction equipment (Shimadzu Corp. make) performed diffraction of the crystal structure, it has checked having phi phase. The result is shown in drawing 1 . Furthermore, composition of the obtained multiple oxide was 47.7 % of the weight of cerium oxides, 50.9 % of the weight of zirconium oxides, 0.6 % of the weight of oxidization hafniums, and 0.8 % of the weight of calcium oxides.

[0019]
[Example 2] 79ml of cerium-nitrate solution with a cerium-oxide concentration of 300g [/l.] which dissolved in water and prepared the high grade cerium-nitrate solution (99.9% of purity [Triple-purpose metal industry incorporated company make :]), 68ml of zirconium-nitrate content solution of 25 % of the weight of zirconium-oxide concentration which dissolved in water and prepared the zirconium-nitrate content solution which contains a hafnium 1.17% of the weight to the zirconium whole quantity, 8ml of nitric-acid yttrium solution with a yttrium-oxide concentration of 100g [/l.] which dissolved in water and prepared the nitric-acid yttrium (99.9 % of the weight of purity [Triple-purpose metal industry incorporated company make :]) is mixed. Ce:Zr:Hf:Y=49.9: It is 47.8:0.7:1.6 (weight ratio), and the cerium ion made into the multiple-oxide concentration of 50g/l., zirconium ion, hafnium ion, and the yttrium ion content solution were prepared.
[0020] Subsequently, addition mixture of the 1l. of the 150g [/l.] ammonium-bicarbonate solution independently prepared in 1l. of obtained solutions was carried out, and the settlings of a cerium, a zirconium, a hafnium, and an yttrium content compound carbonate were obtained.
[0021] The obtained compound carbonate was calcinated at 900 degrees C for 5 hours, and 50g of multiple oxides was obtained. Composition of this multiple oxide is 47.6 % of the weight of cerium oxides, 50.2 % of the weight of zirconium oxides, 0.6 % of the weight of oxidization hafniums, and 1.6 % of the weight of yttrium oxides, and it turns out that it has phi phase according to the X diffraction. Furthermore, the oxygen absorption/emission property of a multiple oxide was measured like the example 1. A result is shown in Table 1.
[0022]
[Example 3] It was sintered after mixture with the ball mill, and 12.8g (99.9% of purity [Triple-purpose metal industry incorporated company make :]) of cerium oxides, 36.9g (98.83 % of the weight of zirconium-oxide purity [Triple-purpose metal industry incorporated company make :]) of zirconium oxides contained 1.17 % of the weight of oxidization hafniums, and 0.3g (99.9% of purity [The Wako Pure Chem Industries make :]) of magnesium oxides were sintered at 1300 degrees C among [after fabricating a pellet] the atmosphere as moulding pressure 500 kg/cm2 with the pressurization machine for 5 hours. The ball mill ground this pellet and the multiple oxide was obtained. About the obtained multiple oxide, the oxygen absorption/emission property was measured like the example 1. A result is shown in Table 1. Moreover, composition of a multiple oxide is 25.6 % of the weight of cerium oxides, 72.9 % of the weight of zirconium oxides, 0.9 % of the weight of oxidization hafniums, and 0.6 % of the weight of magnesium oxides, and it turns out that it has phi phase as a result of an X diffraction.
[0023]
[The examples 1 and 2 of comparison] The multiple oxide was prepared by the wet coprecipitation method like the example 2 except having used a raw material which serves as composition shown in Table 1. The oxygen absorption/emission property of the obtained multiple oxide was measured like the example 1. The result is shown in Table 1. Moreover, the X diffraction as well as an example 1 was performed. The result is shown in drawing 2 .
[0024]
[The examples 3 and 4 of comparison] The multiple oxide was prepared by the dry-blending sintering process like the example 1 except having used a raw material which serves as composition shown in Table 1. The oxygen absorption/emission property of the obtained multiple oxide was measured like the example 1. The result is shown in Table 1. Moreover, the X diffraction as well as an example 1 was performed. The result is shown in drawing 2 .
[0025]
[Table 1]

	組成（酸素物質量%）						酸素吸放出能
	Ce	Zr	Hf	Ca	Y	Mg	酸素μmol/g
実施例 1	57.7	41.0	0.5	0.8	—	—	935
〃 2	45.7	50.2	0.6	—	1.6	—	917
〃 3	25.6	72.9	0.9	—	—	0.6	552
比較例 1	58.2	41.3	0.5	—	—	—	463
〃 2	48.1	51.3	0.6	—	—	—	655
〃 3	42.8	56.5	0.7	—	—	—	516
〃 4	25.8	73.3	0.9	—	—	—	408

[Translation done.]

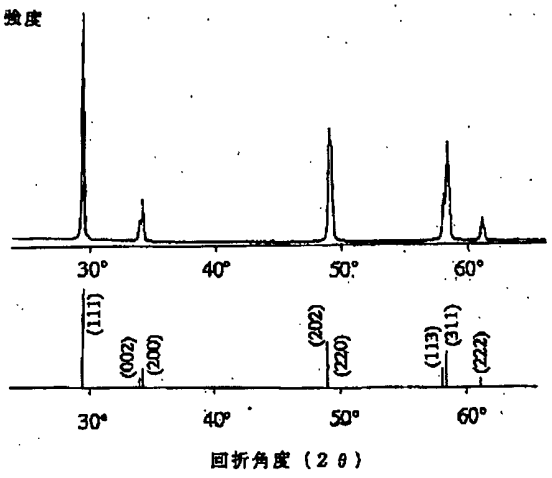
* NOTICES *

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

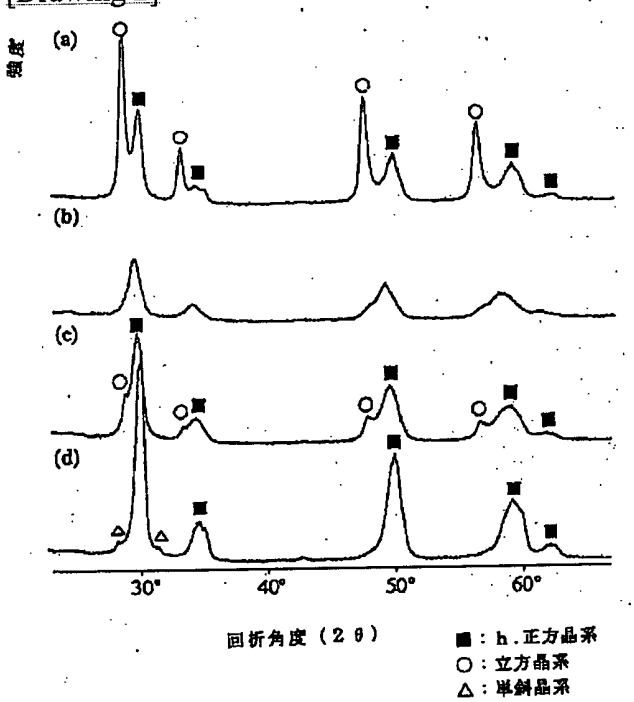
1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2.**** shows the word which can not be translated.
3.In the drawings, any words are not translated.

DRAWINGS

[Drawing 1]



[Drawing 2]



[Translation done.]